Ueber das Normalpropylbenzol aus Steinkohlenteer.

Dr.-Ing. Eugen Führer.

Ueber das Normalpropylbenzol aus Steinkohlenteer.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte

DISSERTATION

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

vorgelegt von

Dipl.-Ing. EUGEN FÜHRER

aus Olaszliszka (Ungarn).

Referent:
Prof. Dr. Gustav Schultz

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juni 1911.

München
Buchdruckerei Weyrather (Inh. B. Anderl)
1911.

DEM ANDENKEN
MEINER LIEBEN MUTTER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0072

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von

Herrn Prof. Dr. G. SCHULTZ

im chem.-techn. Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochgeschätzten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Schultz für das wohlwollende Interesse, welches er meinen Studien und dieser Arbeit stets entgegenbrachte, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

O. Jacobsen[1]), der sich vielfach mit den höher siedenden Anteilen des Rohbenzols beschäftigt hat, gelang es, aus 10 Kilogramm eines bei 140—180° destillierenden Teeröls durch sorgfältige Reinigung und Fraktionierung 540 ccm = 473 g eines bei 160—168° siedenden Präparates zu erhalten, aus welchem er durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure neben größeren Mengen eines der Fettreihe angehörenden Kohlenwassertoffes (Decan) 125 g krystallisierte Pseudocumolsulfosäure und 140 g Bariumsalz einer Sulfosäure, welche wesentlich Mesitylensulfosäure war, erhielt.

Aus diesen Angaben ist zu ersehen, daß in der bei 160—168° siedenden Fraktion neben Decan (Sdp. 170—171°), Pseudocumol (Sdp. 170°) und Mesitylen (Sdp. 164,5°) noch größere Mengen von anderen Kohlenwasserstoffen, welche leicht in Sulfosäuren überführbar sind, vorhanden sein müssen; da den 152 g Pseudocumolsulfosäure etwa nur 90 g Pseudocumol und den 140 g des Bariumsalzes der Mesitylensulfosäure nur ca. 50 g Mesitylen entsprechen, weiterhin das Hemellithol nur in kleiner Menge im Teercumol vorhanden ist.

Diese Vermutung hat seinerzeit auch J. Moschner[2]) ausgesprochen, ohne jedoch den Nachweis geliefert zu haben, welche Kohlenwasserstoffe in Rohcumol vorhanden sind.

---

[1]) Ann. 184, 199.

[2]) Ber. 34, 1257.

Das Rohcumol ist ein Bestandteil eines in der Technik viel benützten Teerpräparates, welches heute unter dem Namen Solventnaphta in den Handel kommt.

Von dieser Solventnaphta werden zwei Marken: Solventnaphta I und Solventnaphta II verkauft, deren Siedeskala bei 120°, respektive 130° beginnt und bei 155° respektive 175° endet. Von Solventnaphta I sollen 90 % bis 160°, von Solventnaphta II 90 % bis 175° übergehen.

Man nahm früher an, daß die Solventnaphta wahrscheinlich aus Toluol (wenig), Aethylbenzol, Xylol (Hauptbestandteil), Mesitylen, Pseudocumol und Hemellithol besteht.

Die Siedepunkte dieser Kohlenwasserstoffe sind folgende:

Toluol $C_6H_5(CH_3)$	Sdp.	111°
Aethylbenzol $C_6H_5(C_2H_5)$	„	136°
o.Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$	„	141—142°
m.Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$	„	139°
p.Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$	„	137,5°—138°
Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$	„	163°
Pseudocumol $C_6H_3(CH_3)_3$	„	167°
Hemellithol $C_6H_3(CH_3)_3$	„	175°

Nach den Untersuchungen von G. Schultz u. Perl[1]) G. Schultz u. Székely[2]) und G. Schultz u. Führer[3]) sollen nun noch folgende Kohlenwasserstoffe in der Solvenaphta vorhanden sein:

o.-Aethyltoluol $C_6H_4.CH_3.C_2H_5$	Sdp.	159°
m.-Aethyltoluol $C_6H_4.CH_3.C_2H_5$	„	159°

[1]) Ber. 42, 3613 (1909).
[2]) Ber. 43, 2517.
[3]) Ber. 42, 3617, (1909).

p.-Aethyltoluol $C_6H_4CH_3C_2H_5$ Sdp. 162°

Isopropylbenzol $C_6H_5CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ „ 153°

Normalpropylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$ „ 158°

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß die Annahme von O. Jacobsen[1]), daß im Steinkohlenteer nur Methylsubstitutionsprodukte des Benzols vorkommen, widerlegt worden ist.

Durch die Auffindung des Aethylbenzols in Rohxylol durch Nölting und Palmar[2]) war schon früher dieses von Jacobsen aufgestellte Prinzip durchbrochen worden.

G. Schultz und Perl haben in der oben citierten Arbeit das Normalpropylbenzol in der bei 153—157° siedenden Fraktion der Solventnaphta nachgewiesen. Sie führten diese Fraktion in das Mononitroprodukt und hierauf in Aminoprodukt über. Letzteres führte durch Behandlung mit Benzoylchlorid zu einem Gemenge von Benzoylaminoverbindungen, aus diesem wurde durch fraktionierte Krystallisation das Benzoyl-p-amino-n-propylbenzol erhalten, welches sie mit der, aus dem synthetischen Kohlenwasserstoff hergestellten Benzoylverbindung identifizierten. Auch das Oxalat wurde dargestellt, welches in seinen Eigenschaften mit dem Oxalat des p-Amino-n-propylbenzols übereinstimmte.

Bevor diese Auffindung des n-Propylbenzols geschah, habe ich diesen Kohlenwasserstoff bereits aus einer anderen Fraktion des Teeröls, nämlich aus Rohcumol, hergestellt, welches nach

[1]) B. 10, 853, 19, 2517.

[2]) B. 24, 1955.

dem oben erwähnten Verfahren von O. Jacobsen auf Pseudocumolsulfosäure und Mesitylensulfosäure verarbeitet worden war.

Als Ausgangsmaterial diente dazu das Steinkohlenteercumol, welches die höher siedenden Anteile der Solventnaphta enthält.

Angaben in der Literatur, welche sich auf das bei 140—180° destillierende, etwa der heutigen Solventnaphta II entsprechende Teeröl beziehen, finden wir schon aus dem Jahre 1838 von J. Fritsche[1]) herrührend, der die Beobachtung machte, daß das aus dem Steinkohlenteer hergestellte Cumol nicht mit dem Isopropylbenzol (aus Cuminsäure) identisch ist, sondern aus einem Gemenge von wenigstens zwei verschiedenen Substanzen besteht, von denen die eine durch Pikrinsäure abscheidbar und schwerer als Wasser ist. Aus dem mit Pikrinsäure sich verbindenden Teil haben Pelletier und Walter[2]) einen bei 150° siedenden Kohlenwassertsoff das Retinyl isoliert, während in dem mit Pikrinsäure sich nicht verbindenden Teil Gerhardt und Cahours[3]) einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_9 H_{12}$ gefunden haben, der bei 144° siedete und nach ihrer Angabe Cumol sein sollte.

Beilstein und Kögler[4]) fanden das Pseudocumol und Mesitylen in dem zwischen 160—170° siedenden Teil. Diese beiden Trimethylbenzole wurden später durch Fittig[5]) mit Bestimmtheit

[1]) Jahresb. f. Chemie 1862, 420.
[2]) Berzellius Jahrb. XIX., 608 (1838),
[3]) Ann. 38, 95 (1841).
[4]) Ann. 137, 317.
[5]) Ann. 151, 257.

nachgewiesen, indem er ihre Trinitroderivate und Reduktionsprodukte darstellte, und sie dadurch trennen konnte.

Aus den Beobachtungen dieser Autoren schloß O. Jacobsen[1]), daß die zwei Trimethylbenzole (Pseudocumol und Mesitylen) noch von anderen Kohlenwasserstoffen, etwa von dem damals noch nicht bekannten dritten Trimethylbenzol (Hemellithol) begleitet werden könnten. Um diese Vermutung zu bestätigen, untersuchte er das zwischen 160—168° siedende Kohlenwasserstoffgemenge.

Die Angaben über diese Untersuchung haben sich nicht in Allem als zutreffend erwiesen, denn nach diesen soll die durch Sulfurieren der Fraktion 160—168°, dargestellte feste Sulfosäure mit Pseudocumolsulfosäure und die flüssige Sulfosäure mit Mesitylensulfosäure identisch sein. Spaltet man aber aus diesen Sulfosäuren die betreffenden Kohlenwasserstoffe ab, so findet man, daß diese nicht reines Pseudocumol, beziehungsweise reines Mesitylen sind, sondern aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen bestehen.

Das Hemellithol konnte Jacobsen[2]) bei dieser Untersuchung nicht nachweisen; erst später als er die Fraktion 172—180° bearbeitete, fand er, daß das dritte Trimethylbenzol im Steinkohlenteer in kleinen Mengen vorhanden sei, nachdem es vorher von ihm[3]) durch Destillation der Isodurylsäure mit Kalk dargestellt wurde.

[1]) Ann. 184, 198.
[2]) B. 19, 2517.
[3]) B. 15, 1857.

Wie die anderen homologen Kohlenwasserstoffe des Benzols wurde das Propylbenzol zuerst von Fittig[1]) im Jahre 1868 dargestellt. Durch Einwirkung von metallischem Natrium auf ein, in absolutem Aether gelösten Gemisch von Propylbromid und Brombenzol, erhielt er ein wasserhelles, stark lichtbrechendes, sehr angenehm riechendes Liquidium, welches bei 157° siedete.

Eine andere Methode, die zur synthetischen Darstellung des n-Propylbenzols in Betracht kommen kann, ist die Friedl-Craftsche Reaktion. Mittels dieser versuchte Gustavson[2]) das n-Propylbenzol durch Einwirkung von n-Propylbromid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumbromid zu gewinnen, er erhielt aber stets Isopropylbenzol; der Grund hierfür ist die Eigenschaft des n-Propylbromids sich beim Erhitzen mit $Al Br_3$ in Isopropylbromid umzulagern.

Die Reaktion nimmt jedoch einen normalen Verlauf, wenn bei einer Temperatur unter 0° gearbeitet wird. So erhielt Heise[3]) durch Einwirken von 10 g Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von 50 g n-Propylbromid und Benzol, welche auf —2° abgekühlt wurde, einen dem n-Propylbenzol entsprechenden Kohlenwasserstoff.

Zu gleichem Resultat gelangt Konowalow[4]) und gibt an, daß aus n-Propylchlorid Benzol und $Al Cl_3$ unter 0° nur normales Propylbenzol, über 0° auch Isopropylbenzol entsteht.

[1]) Ann. 149, 324.
[2]) B. XI, 1251.
[3]) B. 24, 768.
[4]) Journal d. russ. chem. Gesellschaft 27, 457.

Die anderen Methoden, die zur Darstellung von n-Propylbenzol führen, sollen im folgenden kurz erwähnt werden:

Wispeck und Zuber[1]) stellen das Propylbenzol durch die Einwirkung von $Al Cl_3$ auf Allylchlorid und Benzol dar. Nach Silva[2]) entsteht hierbei Isopropylbenzol und er stellt das Propylbenzol durch Einwirkung von $Al Cl_3$ auf Propylenbromid und Benzol dar.

Nach Schukowski[3]) bildet sich beim Kochen von Allylbromid, Benzol und Zinkstaub n-Propylbenzol; nebenbei entsteht α-β-Diphenylpropan.

Paterno und Spica[4]) stellen das n-Propylbenzol aus Zinkaethyl und Benzylchlorid dar.

Brachet und Boulanger[5]) erhitzen zwei Teile Schwefelsäure, ein Teil Propylalkohol und 0,5 Teile Benzol im Rohr auf 170°; es entsteht Propylbenzol und Hexapropylbenzol.

Bodroux[6]) läßt Trimethylenbromid auf Benzol bei Gegenwart von $Al Cl_3$ einwirken; neben sym. Diphenylpropan entsteht in beträchtlicher Menge Propylbenzol.

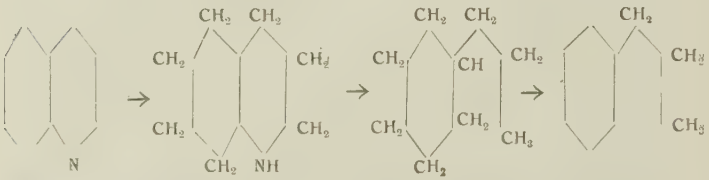
Klages[7]) stellt Propylbenzol in guter Ausbeute dar, indem er zunächst nach der Grignard'schen Reaktion Aethylphenylcarbinol aus Benzaldehyd und Jodaethyl darstellt; das Chlorid des Carbinols wird durch Erhitzen mit Pyridin im Rohr zerlegt, wobei

---

[1]) Ann. 218, 374.
[2]) Bull. Soc. Chim. Paris 43, 318.
[3]) Journal d. russ. chem. Gesellschaft 27, 297.
[4]) Ber. 10, 294.
[5]) Compt. rend. 117, 235.
[6] Compt. rend. de l'Acad. d. sc. 125, 155—157.
[7]) Ber. 36, 622.

Propenylbenzol entsteht, dieses wird durch Alkohol und Natrium zu Propylbenzol reduziert.

Bamberger und Williamson[1]) finden das n-Propylbenzol unter den Reduktionsprodukten des Tetrahedrochinolins mit rotem Phosphor und Jodwasserstoff bei 300°. Es entsteht zuerst Dekahydrochinolin und daraus Propylhexamethylen. Durch die dehydrierende Wirkung des sich bildenden freien Jods entsteht nun Propylbenzol.



Chinolin Dekahydrochinolin Propylhexamethylen Propylbenzol.

Beim Erwärmen von Propylbenzol mit $Al Cl_3$ im Salzsäurestrome entstehen Benzol, p- und m-Dinormalpropylbenzol (Heise, Töhl[2]); läßt man aber nach Estreich[3]) auf eine Lösung von Propylbenzol in Benzol das $Al Cl_3$ einwirken, so tritt keine Umlagerung ein.

Die Derivate des Propylbenzols, hauptsächlich die Sulfosäuren und Nitroprodukte, sind im experimentellen Teil ausführlich behandelt.

---

[1]) Ber. 27, 1477.
[2]) Ann. 270, 164.
[3]) Ber. 33, 437.

Experimenteller Teil.

Wird der bei 160—168° destillierende Anteil des Teercumols, nach der Methode von Jacobsen sulfuriert, so erhält man eine feste und eine flüssige Sulfosäure; die erste soll der Pseudocumolsulfosäure, die zweite der Mesitylensulfosäure entsprechen. Durch Zerlegen dieser Sulfosäuren mit Wasserdampf kann nachgewiesen werden, daß die sowohl aus der festen, wie auch aus der flüssigen Sulfosäure erhaltenen Kohlenwasserstoffe nicht reines Pseudocumol, bezw. reines Mesitylen darstellen, sondern aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen bestehen.

Um festzuztellen, welche Kohlenwasserstoffe außer dem Pseudocumol in Form ihrer Sulfosäuren in der festen Sulfosäure vorhanden sind, wurde zunächst eine Fraktion des Rohcumols, die bei 160—165° siedete, nach folgender von Herzfeld[1]) ausgearbeiteten Vorschrift, welche im Wesen der ursprünglichen Vorschrift von Jacobsen entspricht, sulfuriert. Diese lautet: „540 ccm. = 573 g Cumol vom Siedepunkt 160—165° wurden mit 640 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) unter starkem Rühren allmählich ohne abzukühlen versetzt.

Nach einer Stunde wurde das Gemisch unter fortwährendem starken Rühren auf dem Wasserbade auf 90° erhitzt und bei dieser Temperatur $2^1/_2$ bis 3 Stunden gehalten. Darnach wurde das Gemisch sich selbst überlassen, worauf sich zwei Schichten

[1]) Dissertation 1908.

bildeten. Die untere bestand aus 470 ccm in Schwefelsäure gelöstem Kohlenwasserstoff, die obere Schicht hingegen aus 69 ccm ungelöstem Kohlenwasserstoff, welcher abgehoben wurde. Die untere Schicht wurde mit 210 ccm Wasser sehr vorsichtig, um das Erwärmen zu vermeiden, versetzt. Nach 24stündigem Stehen hatten sich zwei Schichten abgeschieden; die untere bestand aus 437 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,640. Zur oberen dunkelbraunen Schicht wurden allmählich 120 ccm Wasser zugefügt, worauf nach 4tägigem Stehen sich 365 g rohe Pseudocumolsulfosäure abgeschieden hatten. Diese wurden durch ein säurefestes Tonfilter von der Mutterlauge befreit; letztere teilte sich nach 48 Stunden in zwei Schichten. Die untere gelbe Schicht bestand aus 84 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,56; die obere Schicht wog 669 g. Es war die unkrystallisierbare Sulfosäure."

Die so erhaltene rohe, feste Pseudocumolsulfosäure wurde in wenig Wasser aufgelöst, durch Glaswolle filtriert und die Lösung der Krystallisation überlassen, wobei die bekannten großen Kristalle der Pseudocumolsulfosäure sich abschieden. Die Mutterlauge wurde hierauf eingeengt, um weitere Krystalle der Säure zu erhalten. Dieses Verfahren wurde so lange fortgesetzt bis die Krystalle nicht mehr würfelförmig, sondern in einer blätterigen Form erschienen. Sodann wurde die Krystallisation unterbrochen. Die blätterigen Krystalle, welche sich als die Sulfosäure eines anderen Kohlenwasserstoffes erwiesen, wurden darauf mit der Mutterlauge vereinigt und um noch vorhandene Schwefelsäure

zu entfernen mit Barythydrat versetzt. Es erwies sich als am vorteilhaftesten, nur so viel Barythydrat zuzufügen, daß nur die Schwefelsäure abgeschieden wird, so daß die Lösung noch stark sauer reagiert, da dann noch die Sulfosäuren als solche vorhanden sind; denn bei vollständiger Neutralisation muß der Bariumsulfatniederschlag solange mit heißem Wasser ausgezogen werden, bis das Filtrat mit Schwefelsäure keinen Niederschlag mehr gibt, was nur nach langem und sehr oft wiederholtem Auskochen erreicht werden kann; während im ersten Falle nach 2—3maligem Auskochen der Bariumsulfatniederschlag vom Barytsalz der Sulfosäure befreit ist. Das Filtrat wird jetzt mit reinem Barythydrat oder Bariumkarbonat vollständig neutralisiert, um die Sulfosäure in das Bariumsalz überzuführen.

Um aus diesem Gemenge von sulfosauren Bariumsalzen ein einheitliches Bariumsalz zu erhalten, wurde dieses Gemenge der Krystallisation unterworfen. Trotz der mannigfachsten angewandten Methoden war der Versuch, Krystalle aus den Bariumsalzen zu erhalten, vergeblich, denn in jedem Falle erhält man Krusten, so daß der Gedanke, auf diesem Wege zu einem einheitlichen Körper zu gelangen, aufgegeben werden mußte.

Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich darin, daß die Bariumsalze als Doppelsalze vorliegen, welche ausser den Componenten (Pseudocumolsulfosaurem Barium und Normalpropylbenzolsulfosaurem Barium) noch mit Barytsalzen anderer Sulfosäuren verunreinigt sind; im anderen Falle wäre es

nicht erklärlich, weshalb sie nicht zum Krystallisieren gebracht werden können.

Ich beschränkte mich darauf, die Bariumsalze in leichter und schwerer lösliche zu teilen, wobei sich von den letzteren

in 100 Tl. Wasser bei 12° 5,5 g

von den ersteren

in 100 Tl. Wasser bei 12° 16,8 g lösten.

Sowohl von dem schwerlöslichen, wie von dem leichtlöslichen Bariumsalz wurde je eine Probe für sich mittels Ammoniumkarbonat in das Ammoniumsalz übergeführt, um dann aus diesem den Kohlenwasserstoff durch trockene Destillation abzuspalten. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen war aber sehr gering und dazu kam noch, daß die einzelnen Proben immer noch aus Gemischen von Kohlenwasserstoffen bestanden, denn durch Nitrierung auf Trinitrokörper erhielt ich keinen Körper, welcher einen, für einen Trinitrokörper eines bekannten Kohlenwasserstoffes, zutreffenden Schmelzpunkt besaß. Nur die aus dem schwerlöslichen Bariumsalz entnommene Probe lieferte einen Kohlenwasserstoff, dessen Trinitrokörper eine dem Trinitropseudocumol naheliegenden Schmelzpunkt aufwies. Der größte Teil der Trinitrokörper war ein schmieriges Produkt. Dieser Weg, zu reinen Präparaten zu gelangen, mußte also aufgegeben werden.

Nun wurde der Weg, über die Sulfamide zu den Kohlenwasserstoffen zu gelangen, eingeschlagen, welcher zu einem befriedigenden Resultate führte. Die Sulfamide sind meist gut krystallisierende Körper, daher durch fraktionierte Krystallisation leicht voneinander trennbar.

Von den erhaltenen Bariumsalzen wurde nun das leichtlösliche in das Sulfamid übergeführt, denn das schwerlösliche war offenbar das Bariumsalz der Pseudocumolsulfosäure.

Zunächst wurden die Bariumsalze mittels Natriumkarbonat in Natriumsalz verwandelt; diese stellen gut krystallisierende, fettglänzende Tafeln vor, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Die Natriumsalze wurden mit Phosphorpentachlorid behandelt, welches Verfahren zu den Sulfochloriden führt; aus diesen wurden durch Ammoniumkarbonat oder konzentrierte wässerige Ammoniaklösung die Sulfamide dargestellt.

Letztere Körper werden zweckmässig folgendermaßen dargestellt: Das staubtrockene sulfosaure Natrium wird in einem Rundkolben mit fein pulverisiertem Phosphorpentachlorid portionenweise versetzt (auf 3 Teile Natriumsalz verwendet man 4 Teile Phosphorpentachlorid), beide werden durch Schütteln gut miteinander gemischt und auf dem Wasserbade ca. $^1/_2$ Stunde erwärmt; zu hohes Erwärmen ist unstatthaft, da dadurch gechlorte ölige Körper erhalten werden. Nach dem Erkalten gießt man das Reaktionsprodukt in Eiswasser, schüttelt öfters um und nimmt das sich am Boden des Gefässes absetzende Sulfochlorid in Aether auf. Nach dem Verdampfen des Aethers erhält man das Sulfochlorid in guter Ausbeute. Das so erhaltene Sulfochlorid wird in einer Porzellanschale mit der zehnfachen Menge fein gepulvertem Ammoniumkarbonat zusammengerieben, mit einer kleinen Flamme erwärmt,

bis es teigartig wird. Zu starkes Erwärmen bewirkt teilweise Zersetzung des gebildeten Sulfamids.

Wenn das Gemisch vollständig erkaltet ist, so gießt man es in kaltes Wasser; dabei geht das Ammoniumkarbonat in Lösung und das Sulfamid scheidet sich in festem Zustande ab; in warmes Wasser gegossen, scheidet es sich ölig ab. Das Sulfamid wird dann abfiltriert, mit Wasser mehrmals nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Das so erhaltene Sulfamid war ein Gemisch, denn es enthielt noch bedeutende Mengen des bei 181° schmelzenden Pseudocumolsulfamids neben einem Sulfamid vom Schmp. 112—116°. Sulfamide von anderem Schmelzpunkte konnten nicht nachgewiesen werden.

Die Sulfamide wurden voneinander durch oftmals wiederholte fraktionierte Krystallisation aus Alkohol getrennt, wobei die zwischen 112—116° schmelzenden Sulfamide gesammelt wurden.

Aus 500 g Natriumsalz erhielt ich:

145 g Sulfamid Schmp. 181°
90 g „ „ 112—116°.

Ausser diesen Sulfamiden wurden bei der Krystallisation größere Mengen öligen Sulfamids gewonnen und dies verursachte auch, daß die vorher angegebene Ausbeute an festem Sulfamid beträchtlich hinter der theoretischen Menge zurückblieb.

Das bei 112—116° schmelzende Sulfamid gab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel $C_9H_{11}.SO_2.CH_2$ übereinstimmten.

I. Angewandte Substanz 0.2050 g
CO_2 0,4074 „
H_2O 0,1180 „

II. Stickstoffbestimmung.

Angewandte Substanz 0,1974 g

Erhalten 12,5 ccm Stickstoff bei 720 mm Druck und 19° C.

Berechnet für $C_9H_{11}.SO_2.NH_2$:	Gefunden:
54,27 % C	54,20 % C
6,53 % H	6,38 % H
7,03 % N	6,83 % N

Aus diesen Zahlen ist zu ersehen, daß das bei 112—116° schmelzende Sulfamid einem Kohlenwasserstoff C_9H_{12} entspricht. Unter den Kohlenwasserstoffen C_9H_{12} weisen die Sulfamide des Normal- und Isopropylbenzols einen ähnlichen Schmelzpunkt auf, wie das oben besprochene Sulfamid.

Sowohl das Normal-, wie das Isopropylbenzol liefern beim Sulfurieren zweierlei Sulfosäuren; die Angaben über die Schmelzpunkte der Sulfamide dieser Sulfosäuren sind sehr verschieden.

Das Amid der o-Propylbenzolsulfosäure schmilzt nach:

Claus und Welzel[1]) bei 104—105°
R. Meyer, Bauer[2]) „ 110°
Gerald T. Moody[3]) sogar „ 128°.

Das Amid der p-Propylbenzolsulfosäure schmilzt nach:

Claus Welzel bei 110°.
Gerald T. Moody „ 109—110°

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 41, 152.
[2]) Ann. 219, 298.
[3]) Proceedings of chem. Soc. No. 203, 16—17.

Das Isopropylbenzol bildet eine para- und eine β-meta-Sulfosäure. Der Schmelzpunkt des p-Isopropylbenzolsulfamids liegt

nach: Claus und Tonn[1]) bei 112°
Becke[2]) „ 112°
Spica[3]) „ 106—107°
R. Meyer, Bauer „ 107—108°

Der Schmelzpunkt des m-Isopropylbenzolsulfamids liegt

nach: Becke bei 93—94°
Claus und Tonn „ 127°.

Abspaltung des Kohlenwasserstoffes aus dem Sulfamid.

Wird das Sulfamid mit konz. Salzsäure im zugeschmolzenen Glasrohre auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher die Sulfosäuren in Kohlenwasserstoffe und Schwefelsäure gespalten werden, so kann man die Kohlenwasserstoffe in guter Ausbeute aus den Sulfamiden gewinnen. Die Temperatur, bei welcher eine vollständige Abspaltung eintritt, ist bei jeder Sulfonsäure eine andere.

Je 10 g Sulfamid vom Schmp. 112—116° wurden mit einem Ueberschuß von konz. Salzsäure in Bombenröhren auf 175° einige Stunden lang erhitzt, wobei sich ein Kohlenwasserstoff in guter Ausbeute abspaltete. Aus 120 Teilen Sulfamid erhielt ich 62 Teile rohen Kohlenwasserstoff (ungefähr 90 % der Theorie), welcher durch Uebertreiben mit Wasserdampf und Waschen mit Natronlauge gereinigt wurde.

[1]) B. 18, 1239.
[2]) B. 23, 3191.
[3]) Gazz. chim. ital. 9, 433. Jahrbuch 1879, 760.

Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung bestätigte, daß es ein Kohlenwasserstoff der Formel C_9H_{12} ist.

Angewandte Substanz	0,2254 g
CO_2	0,7400 g
H_2O	0,2070 g

Berechnet für C_9H_{12}:	Gefunden:
90,00 % C	89,57 % C
10,00 % H	10,20 % H

Da der abgespaltene Kohlenwasserstoff keinen einheitlichen Siedepunkt zeigte, wurde er fraktioniert und der bei 159—161° siedende Anteil zunächst der Oxydation unterworfen. Bei der Temperatur 159—161° siedete der größte Teil des Kohlenwasserstoffes.

a) Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

In einem Rundkolben wurden 6 g Kohlenwasserstoff der Fraktion 159—161° mit 50 g fein gepulvertem Kaliumbichromat gut vermischt, hierauf 80 g konz. Schwefelsäure mit 200 g Wasser verdünnt, hinzugegossen. Nach 30stündigem Kochen am Rückflußkühler war das Gemisch deutlich grün gefärbt, wodurch die eingetretene Oxydation sich anzeigte. Der Rest des unveränderten Kohlenwasserstoffes wurde, nachdem das Oxydationsgemisch mit kohlensaurem Natrium neutralisiert worden war, durch Wasserdampf entfernt. Von abgeschiedenem Chromoxyd wurde abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, worauf eine ziemliche Menge der Säure ausfiel.

Der größte Teil der Säure war mit Wasserdampf flüchtig, was die Anwesenheit von Benzoesäure

vermuten ließ. Aus heißem Wasser, worin sich die Säure leicht löste, krystallisierte sie in der für die Benzoesäure charakteristischen Form, in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt, 119—120°, aus.

Eine Analyse der Säure ergab folgende Zahlen:

Angewandte Substanz 0,1825 g

CO_2	0,4580 g
H_2O	0,0799 g

Berechnet für $C_6H_5 . COOH$:	Gefunden:
68,85 % C	68,43 % C
4,92 % C	4,82 % H

Es liegt demnach Benzoesäure vor.

b) Oxydation mit verdünnter Salpetersäure.

5 g Kohlenwasserstoff wurden am Rückflußkühler mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure etwa 40 g vom spez. Gew. 1,40 mit 2 Vol. Wasser verdünnt) längere Zeit, etwa 4 Tage lang, erhitzt, wobei der größte Teil des Kohlenwasserstoffes oxydiert wurde. Das Oxydationsprodukt wurde zunächst mit Wasserdampf übergetrieben, mittels Zinn und Salzsäure von gebildeten Nitrosäuren befreit, dann in Natriumkarbonat aufgelöst und bis zur konzentrierten Lösung eingedampft. Aus der konzentrierten Lösung, welche mit Salzsäure versetzt wurde, fiel eine Säure aus, die nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 120° besaß, also auch hier sich als Benzoesäure erwies.

Die im Destillierkolben zurückgebliebene Lösung wurde ebenfalls untersucht; sie wurde mit Natriumkarbonat neutralisiert und zur Konzentration eingedampft. Aus dieser Lösung schied sich mittels Salzsäure eine Säure aus, welche die Eigenschaften

der m-Nitrobenzoesäure besaß. Unter heißem Wasser schmolz sie zu einem Oel. Die Krystalle zeigten den Schmp. 140°.

Von der m-Nitrobenzoesäure wurde folgende Stickstoffbestimmung gemacht:

Angewandte Substanz 0,2015 g

Erhalten 15,3 ccm Stickstoff bei 716 mm Druck und 17° C.

Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\COOH\end{matrix}$: 8,38 % N Gefunden: 8,30 % N

c) Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung.

Die Oxydation mit Chromsäure geschieht folgendermassen:

5 g Kohlenwasserstoff werden in Eisessig gelöst und am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; zu dieser Lösung läßt man 20 g Chromsäure, ebenfalls in Eisessiglösung, tropfenweise fließen. Die ganze Menge wird nachher so lange erhitzt, bis die Lösung intensiv grün gefärbt ist, welche Erscheinung in 14 Stunden eintritt. Hierauf wird der größte Teil des Eisessigs abdestilliert und der Rest in Wasser gegossen, wobei sich eine Säure in Flocken abscheidet; diese löst man nach dem Auswaschen mit Wasser in Sodalösung auf und fällt mit verdünnter Salzsäure.

Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser erwies sich auch in diesem dritten Falle die erhaltene Säure als Benzoesäure vom Schmp. 120°.

Hiermit ist bewiesen, daß der abgespaltene Kohlenwasserstoff nur eine Seitenkette besitzt;

vorhandene Kohlenwasserstoffe von der Formel C_9H_{12} gibt es nur zwei, nämlich das Normalpropylbenzol und Isopropylbenzol.

Sulfurierung des Kohlenwasserstoffes.

Um den abgespaltenen Kohlenwasserstoff weiter zu identifizieren, wurde er sulfuriert; parallel ist auch die Sulfurierung des synthetischen Normalpropylbenzols ausgeführt worden.

Die Angaben in der Literatur über die Sulfosäuren des Normalpropylbenzols und der daraus gewonnen Verbindungen sind verschieden.

Fittig, Schäfer und König[1]) behandeln das Normalpropylbenzol mit schwach rauchender Schwefelsäure und erhalten dabei eine Sulfosäure, deren Barium- und Calciumsalz sie näher beschreiben.

Gleichfalls schreiben R. Meyer, Bauer[2]) nur über eine Sulfosäure, deren Sulfamid fischschuppenartige glänzende Blätter bildet und bei 110° schmilzt.

Zuerst macht Paterno, Spica[3]) von zwei isomeren Propylbenzolsulfosäuren Erwähnung, welche sie durch Erwärmen von 50 g Kohlenwasserstoff mit einem Gemisch von 40 g gewöhnlicher und 55 g rauchender Schwefelsäure erhielten.

Eine gründlichere Untersuchung der Propylbenzolsulfosäuren nahm Claus und Wetzel[4]) vor. Sie geben an, daß beim Sulfurieren mit rauchender Schwefelsäure stets, auch bei gewöhnlicher Temperatur, zwei Sulfosäuren entstehen, von denen die

[1]) Ann. 149, 324.
[2]) Ann. 219, 296.
[3]) Jahresbericht der Chemie 1877, 374.
[4]) Journ. für prakt. Chemie 41, 152.

α-Sulfonsäure die o-Verbindung in vorwiegender Menge sich bildet, während die β-Sulfonsäure, p-Verbindung, je nach den Sulfurierungsbedingungen, in verschiedenen kleinen Mengen entsteht.

Die Trennung der beiden Säuren erfolgt mittels der Nickelsalze, wobei zuerst das Salz der o-Säure auskristallisiert.

Die Salze der p-Säure sind leichter löslich, als die Salze der o-Säure, und krystallisieren schlechter als diese.

Das Propylbenzol-o-Sulfamid schmilzt bei 104,5—105°, das Propyl-p-Sulfamid bei 109—110°.

Demgegenüber erhält Gerald T. Moody[1]) aus Propylbenzol durch Schütteln mit 1½ Volumen gewöhnlich konzentrierter Schwefelsäure nur eine Sulfosäure und zwar die p-Propylbenzolsulfosäure, denn durch Oxydation mit Kaliumpermanganat gibt deren Sulfamid, welches bei 109—110° schmilzt, 4-Sulfamidobenzosäure.

Die o-Propylbenzolsulfosäure stellt Moody aus der 4-Brompyl-2-Sulfosäure durch Reduktion dar und erhält aus dieser ein Sulfamid, welches weit höher schmilzt (bei 128°), als die von Claus erhaltene (bei 104—105°).

Auch bei der direkten Sulfurierung von Propylbenzol erhielt er in kleiner Ausbeute die o-Sulfosäure, die ebenfalls ein Sulfamid von Schmp. 128° liefert. Weiterhin soll nach ihm bei der direkten Sulfurierung nur para, unter Umständen auch wenig o-Sulfosäure entstehen, was also gerade das Gegenteil der Angabe von Claus ist.

[1]) Proceedings of chem. Society No. 203, 16—19.

Aus diesem Grunde meint Moody, daß Claus keinen reinen Kohlenwasserstoff verwendet hat; außerdem durch Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure wahrscheinlich Disulfosäuren erhielt.

In dem hier vorliegenden Falle wurde sowohl der abgespaltene, als auch der synthetisch dargestellte Kohlenwasserstoff mit $1^1/_2$ Volumen konz. Schwefelsäure geschüttelt, nachher auf dem Wasserbade erwärmt bis die gebildete Sulfosäure in Wasser sich klar löste. Durch Verdampfen des Wassers schied sich die Sulfosäure krystallisiert aus; diese ist sehr zerfließlich an feuchter Luft, in Alkohol leicht, dagegen in Aether unlöslich.

Die Sulfosäure wurde zunächst in das Bariumsalz übergeführt, welches in kleinen Nadeln krystallisiert und in lufttrockenem Zustande wasserfrei ist.

0,2560 g Salz ergaben in Wasser gelöst mit Schwefelsäure gefällt u. s. w. = 0,1139 $BaSO_4$.

Auf $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba$ berechnet:	Gefunden:
25,47 % Barium	25,58 % Barium

Das Nairiumsalz, aus dem Bariumsalz durch Natriumkarbonat erhalten, krystallisiert in fettglänzenden Blättchen, die in Wasser äußerst leicht löslich sind.

Chlorid und Amid der p-Propylbenzolsulfosäure.

Aus dem Natriumsalz wird das Sulfochlorid mittels PCl_5 in der schon vorher beschriebenen Weise dargestellt. Es ist ein in Aether, Alkohol und Chloroform leicht lösliches Oel, welches nicht fest wird.

Das Sulfamid, dessen Darstellung ebenfalls schon beschrieben wurde, krystallisiert aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen, die in Aether, Chloroform und Alkohol leicht löslich, in heißem Wasser schwer löslich sind. Das aus dem abgespaltenen Kohlenwasserstoff erhaltene Sulfamid schmilzt bei 111—112°; das aus dem synthetischen Kohlenwasserstoff bei 110—111°.

Eine vollständige Analyse des Sulfamids vom Schmp. 111—112° ergab folgende Resultate:

I. Angewandte Substanz 0,2235 g

CO_2	0,4443 g
H_2O	0,1300 g

Berechnet für $C_9H_{11}SO_2NH_2$:	Gefunden:
54,27 % C	54,18 % C
6,53 % H	6,40 % H

II. Angewandte Substanz 0,2120 g

Erhalten 13,4 ccm bei 18° und 718 mm Druck.

Berechnet für $C_9H_{11}SO_2NH_2$:	Gefunden:
7,03 % N	6,90 % N

Die bisher erfolgten Untersuchungsergebnisse zeigen schon, daß der vorliegende Kohlenwasserstoff das normale Propylbenzol ist, jedoch wurden noch folgende Kontrollversuche ausgeführt, um sicher zu entscheiden, ob es sich um das Normalpropylbenzol und nicht um das isomere Isopropylbenzol handelt.

Fittig, Schäfer, König[1]) untersuchten das Verhalten des Normal- und Isopropylbenzols und erhielten aus Isopropylbenzol durch Einwirkung

[1]) Ann. 149, 324.

von überschüssigem Brom ein fünffach substituiertes Produkt $C_9 H_7 Br_5$, welches aus Alkohol in schönen Nadeln auskrystallisiert. Demgegenüber liefert das Normalpropylbenzol unter denselben Verhältnissen ein vierfach substituiertes Produkt, welches eine zähflüssige Masse bildet.

Mein Versuch mit dem abgespaltenen Kohlenwasserstoffe führte zu dem zuletzt angeführten Ergebnisse. Nach der Vorschrift obiger Forscher wurde der Kohlenwasserstoff in einem lose verschlossenem Gefäße mit überschüssigem Brom zusammengebracht und das Gemisch vier Wochen lang sich selbst überlassen. Hierauf wurde das Gemisch mit Natronlauge geschüttelt und in Alkohol gelöst. Nach dem Verdunsten des Alkohols schied sich ein öliges Produkt ab, das nicht fest wurde.

Zuletzt wurde versucht, aus dem Kohlenwasserstoff einen Trinitrokörper zu erhalten. Es wurden in ein abgekühltes Gemisch von 20 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) und 40 g konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) 5 g Kohlenwasserktoff tropfenweise eingeführt und darauf 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen in Wasser gegossen, schied sich das Nitroprodukt als dunkelrotes Oel ab, welches mit Natriumkarbonat gewaschen und in Alkohol gelöst wurde. Aus der alkoholischen Lösung schied es sich ölig ab, ebenso aus anderen Lösungsmitteln. Es gelang nicht, das Trinitroderivat des abgespaltenen Kohlenwasserstoffes nach dieser Vorschrift in festem Zustande zu bekommen. Jedoch soll schon hier erwähnt werden, daß unter andereu Bedingungen der Trinitrokörper des Propylbenzols

fest erhalten wird. Näheres ist später im experimentellen Teil angegeben.

Wird dagegen das Isopropylbenzol nach der obigen Vorschrift nitriert, so erhält man das Trinitroderivat aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmp. 109° (Fittig, Schäfer, König.)

Zum näheren Studium der Nitrokörper des n-Propylbenzols habe ich den letzteren Kohlenwasserstoff synthetisch hergestellt und näher untersucht. Dabei ergab sich Folgendes.

Darstellung des Normalpropylbenzols.

Unter den Reaktionen, die zur Bildung von Normalpropylbenzol führen, ist wohl die Fittig'sche Synthese die geeignetste, wenn es sich um die Gewinnung größerer Mengen handelt. Die folgende Darstellung erfolgte nach den Angaben von Fittig, welche bei der Darstellung des Aethylbenzols[1]) ausführlich beschrieben sind.

Nach diesen Angaben wurde der zur Reaktion zu verwendende Aether zunächst mit Calciumchlorid 24 Stunden stehen gelassen, nachher auf dem Wasserbade abdestilliert und 150 g davon in einem trockenen, mit einem Kühler versehenen Rundkolben gebracht. Zu diesem wurde 40 g reines Natrium (das $1^1/_2$ fache der theoretischen Menge) zugefügt, und nach einigen Stunden erfolgte der Zusatz eines Gemisches von 80 g Brombenzol und 85 g Propylbromid. Die Einwirkung trat erst nach einiger Zeit ein. Nach Beendigung der Reaktion, welche einen

[1]) Ann. 131, 310.

Tag in Anspruch nimmt, wurde zunächst der Aether auf dem Wasserbade, nachher der Kohlenwasserstoff über einer leuchtenden Flamme abdestilliert.

Beim Fraktionieren des Kohlenwasserstoffes wurde ein Vorlauf erhalten, welcher größtenteils aus Benzol bestand, nur die Fraktion 157—158° wurde als Normalpropylbenzol betrachtet. Die Ausbeute war ungefähr 40 % der Theorie.

Das zu den folgenden Versuchen verwendete, von C. A. F. Kahlbaum bezogene n-Propylbenzol erwies sich als vollständig rein.

Nitroderivate des Normalpropylbenzols.

Von den Nitroderivaten des Propylbenzols ist bisher nur das in der Seitenkette nitrierte Derivat: 1¹ Nitropropylbenzol[1]) $C_6H_5.CH(NO_2)CH_2CH_3$ näher beschrieben worden.

Fittig, Schäfer und König[2]) erhielten einen Polynitrokörper bei der Behandlung des Propylbenzols mit einem Säuregemisch von 2 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 1 Vol. höchst konzentrierter Salpetersäure.

Das Mononitropropylbenzol ist zuerst von A. Perl[3]) dargestellt worden.

Mononitropropylbenzol.

Eine gute Ausbeute an Mononitrokörper kann man erhalten, wenn der Kohlenwasserstoff nach der

[1]) Konnwalow Journ. d. russ. chem. Gesellschaft 25, 530.
[2]) Ann. 149, 324.
[3]) Dissertation 1909.

von G. Schultz und Flachshänder[1]) beim Nitrieren von Aethylbenzol verwendeten Methode mit entsprechender Abänderung nitriert wird.

A, Perl nitrierte das Propylbenzol nach diesem Verfahren, indem er zu 50 g Kohlenwasserstoff 90,05 g Nitriersäuregemisch, bestehend aus 50,95 g Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) und 39,1 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,456) langsam, unter Rühren des Gemisches zufließen ließ, wobei die Temperatur bis 30° anstieg. Hierauf wurde die Temperatur langsam auf 85—90° gesteigert. Nach diesem Verfahren soll die Ausbeute an Mononitrokörper fast theoretisch sein.

Bei der Nachprüfung dieses Verfahrens wurde gefunden, daß bei der Temperatur von 90° sowohl Oxydationsprodukte, wie Dinitrokörper in kleinen Mengen entstehen.

Das Oxydationsprodukt war para-Nitrobenzoesäure vom Schmp. 238°, von welcher die folgende Stickstoffbestimmung gemacht wurde:

Angewandte Substanz 0,1930

Erhalten 14,5 ccm bei 16° und 714 mm Druck.

Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\COOH\end{matrix}$:	Gefunden:
8,38 % N	8,2 % N

Um die Entstehung von Oxydationsprodukten und Dinitrokörper zu vermeiden, wurde die Vorschrift von Perl folgendermassen abgeändert:

Zu 50 g synthetisch hergestelltem Propylbenzol läßt man unter Kühlung und stetem starkem Rühren

[1]) J. pr. chem. N. F. 66, 153.

94 g Nitriersäure äußerst langsam (alle 15 Sek. 1 Tropfen) zufließen.

Die Nitriersäure war zusammengesetzt aus:

41 g Salpetersäure von spez. Gew. 1,45
53 g Schwefelsäure „ „ „ 1,84
} spez. Gew. d. Mischung 1,69

Die Salpetersäure enthält 5 g mehr als die zur Nitrierung notwendige theoretische Menge. Die Temperatur soll während des Zufließens der Nitriersäure nicht über 20° steigen.

Hierauf wird noch bei gewöhnlicher Temperatur 1—2 Stunden gerührt und zuletzt auf dem Wasserbade auf 50° erwärmt. Es entstehen zwei Schichten; die obere ist das rötlichgelbe Mononitroprodukt, die untere die Rückstandsäure von spez. Gew. 1,62. Die beiden Schichten werden mittels Scheidetrichter von einander getrennt; der Mononitrokörper mit Wasser gewaschen und mit Wasserdampf überdestilliert.

Bei Einhaltung dieser Vorschrift entsteht weder Dinitropropylbenzol, noch ein Oxydationsprodukt; jedoch bleibt vom Kohlenwasserstoff etwas unverändert zurück.

Im besten Falle wurde nach dieser Vorschrift eine Ausbeute von 90% der Theorie erhalten.

Bei der Destillation im Vaccum bei 15 mm Druck wurden von 112 g Mononitrokörper folgende Fraktionen erhalten:

bis 128° destillierten 5 g über
„ 128—130° „ 80 g „
„ 130—134° „ 23 g „

Der zwischen 128—130° übergehende Anteil wurde wiederholt der Destillation unterworfen, wobei sich

der Siedepunkt mit dem Druck in folgender Weise änderte:

Druck mm Hg.		Siedepunkt:
15		130°
25	Hg Faden bis 100° in Dampf.	143°
29		147°
38		152°

Bei 713 mm Druck siedet der größte Teil des Mononitrokörpers zwischen 246—248°.

Die Analyse des Mononitrokörpers ergab einen Wert, welcher mit dem berechneten nahezu übereinstimmt:

Angewandte Substanz 0,2125 g

Erhalten 16,4 ccm bei 720 mm Druck und 18° C.

Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$:	Gefunden:
8,48 % N	8,40 % N

Es ist anzunehmen, daß beim Nitrieren von Propylbenzol sich hauptsächlich die p-Nitroverbindung bildet; dies wurde im folgenden insofern bestätigt, als diejenige Fraktion (128 130° bei 15 mm Druck) welche den größten Teil des Mononitroproduktes enthält, fast nur aus p-Derivat bestand, wie die nähere Untersuchung ergab.

Oxydation des Mononitropropylbenzols mittels Kaliumpermanganat.

Um die Stellung der Nitrogruppe zu konstatieren, wurde das Mononitroprodukt folgendermaßen oxydiert:

5 g Mononitropropylbenzol wurden mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat 23 g in 300 ccm Wasser gelöst (7 %), unter Rückflußkühlung 3 Tage

lang auf dem Wasserbade erwärmt. Als die Flüssigkeit sich entfärbte, war noch unveränderter Mononitrokörper zurückgeblieben. Das Mononitropropylbenzol wurde mit Wasserdampf abdestilliert, hierauf die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Mangansuperoxyd abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, Waschflüssigkeit und Filtrat stark eingeengt und aus dieser Lösung mit Salzsäure das Oxydationsprodukt ausgefällt.

Das Oxydationsprodukt könnte ein Gemisch von p-Nitrobenzoesäure und o-Nitrobenzoesäure sein, denn wenn auch beim Nitrieren von Propylbenzol sich hauptsächlich p-Nitroverbindung bildet, so kann doch auch, wie dies bei den niedrigen Homologen des Propylbenzols mit einer Seitenkette stets der Fall ist, Orthonitropropylbenzol gebildet werden.

Um die Nitrobenzoesäuren von einander zu trennen, wurde das Oxydationsprodukt in das Bariumsalz übergeführt, denn die Bariumsalze der o- und p-Nitrobenzoesäuren sind infolge ihrer verschiedener Löslichkeit in Wasser mittels fraktionierter Krystallisation leicht von einander zu trennen.

Es konnte jedoch in keiner Fraktion die o-Nitrobenzoesäure nachgewiesen werden; die ausgeschiedenen Salze erwiesen sich stets als Bariumsalz der p-Nitrobenzoesäure; diese krystallisiert in gelblichen Säulen mit 5 Mol. H_2O.

Die Analyse des Bariumsalzes ergab folgende Resultate:

0,2240 g Salz ergaben mit H_2SO_4 erhitzt 0,0908 $BaSO_4$

Berechnet für $(C_6H_4\overset{NO_2}{COO})_2Ba + 5\,H_2O$: Gefunden:

24,50 % Ba 24,2 % Ba

0,3522 g Barytsalz verloren über H_2SO_4 0,0575 g H_2O

Berechnet für $(C_6H_4\overset{NO_2}{\underset{COO}{}})_2Ba + 5H_2O$: Gefunden:

16,10 % H_2O 16,30 % H_2O

Die freie Säure schmolz bei 236°.

Daß in dem Oxydationsprodukt die o-Nitrobenzoesäure nicht aufzufinden war, beweist noch nicht das Nichtvorhandensein des o-Nitropropylbenzols, denn wahrscheinlich wurde diese vom Kaliumpermanganat vollständig verbrannt.

Darstellung des Amido-Propylbenzols aus Mononitropropylbenzol.

Zur Darstellung von Amidopropylbenzol wurde diejenige Fraktion des Mononitrokörpers verwendet, welche bei 128—130° und 15 mm Druck siedet, denn bei dieser Temperatur geht der größte Teil des aus Propylbenzol erhaltenen Mononitroderivats über.

Das aus dieser Fraktion erhaltene Amidopropylbenzol erwies sich hauptsächlich als p-Amidopropylbenzol, denn die daraus dargestellten Derivate waren zum großen Teil identisch mit denen, welche Louis[1]) und Franksen[2]) aus dem auf einem anderen Wege erhaltenen p-Amidopropylbenzol herstellten.

Die genannten Forscher erhielten das p-Amidopropylbenzol, indem sie gleiche Moleküle von Propylalkohol und Anilin mit Chlorzink 7—8 Stunden im Bombenrohr auf 260° erhitzten.

Das Rohprodukt, welches hierbei entstand, behandelten sie mit Salzsäure, wodurch die Base in

[1]) Ber. 16. 105.

[2]) Ber. 17, 1221.

Lösung ging, welche mit Ammoniak im Ueberschuße versetzt, sich als Oel abschied. Das Oel wurde nachher in Aether gelöst und nach Abdestillieren des Aethers fraktioniert. Die bei 215—240° übergehende Fraktion wurde mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei sich farblose glasglänzende Blättchen bildeten, welche nach mehrfachem Umkrystallisieren ein reines Salz lieferten, aus dem sie durch Zusatz von Ammoniak das reine p-Amidpropylbenzol erhielten.

Ferner wurde das Amidopropylbenzol von Willgerodt und Sekerl[1]) und von Pictet[2]) zwecks Herstellung weiterer Derivate dargestellt.

Claus und Roques[3]) versuchten die Base durch Erwärmen von p-Bromanilin und Propylbromid mit Natrium darzustellen; statt des erwarteten Amidopropylbenzols erhielten sie eine sekundäre Base, das Propylanilin.

Das Amidopropylbenzol wurde von mir aus Mononitropropylbenzol durch Reduktion mittels Zinn und Salzsäure gewonnen.

20 g Mononitropropylbenzol werden in einem Rundkolben, welcher mit einem Steigrohr versehen ist, mit 30 g granuliertem Zinn versetzt und hierauf wird portionweise solange konzentrierte Salzsäure zugefügt, bis im Kolben keine Oeltropfen mehr zu erkennen sind. Zur Abscheidung des freien Amins wird die warme Lösung mit Wasser verdünnt und mit einer Lösung von 60 g Natron in 80 ccm Wasser

[1]) Ann. 327, 301.
[2]) Ber. 21, 1111.
[3]) Ber, 16, 910,

versetzt. Hierauf wird durch die ganze Flüssigkeit Wasserdampf geleitet, wobei das Amin als farbloses Oel übergeht. Die wässerige Lösung wird mit Kochsalz versetzt, um das Amin, welches in Wasser wenig löslich ist, in besserer Ausbeute zu erhalten. Das Amin wird dann in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit festem Kali getrocknet und nach Verdampfen des Aethers destilliert.

Das Amin siedete bei gewöhnlichem Druck bei 224—226°; sein Siedepunkt stimmt daher mit dem, welchen Louis für das p-Amidopropylbenzol fand, überein.

Da der Amidokörper bei gewöhnlichem Druck destilliert, Zersetzung erleidet, wurde dessen Reinigung durch Vaccuumdestillation vorgenommen. Der Siedepunkt schwankte bei wechselndem Drucke in folgender Weise:

bei 36 mm	Druck	Siedep.	133—134°
„ 29 „	„	„	129—130°
„ 23 „	„	„	123—124°

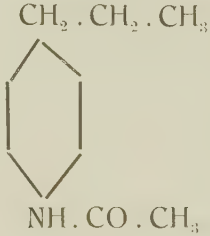
Die Ausbeute an Amidokörper betrug 85% der Theorie.

Das Amidopropylbenzol stellt eine anfangs farblose, nach kurzem Aufbewahren an der Luft sich dunkel färbende Flüssigkeit vor, die stark lichtbrechend ist und starken Amingeruch besitzt. In Wasser nur wenig, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse löslich ist.

Mit Chlorkalk gibt es eine rotbraune Flüssigkeit (Anilin violett); das schwefelsaure Salz gibt mit Bichromat eine rötlich-violette Färbung (Anilin wird blau gefärbt.)

Acetyl-p-amidopropylbenzol.

1,5 g Amidopropylbenzol wurden mit 1,8 g Essigsäureanhydrid, dem noch geschmolzenes Natriumacetat als Wasserentziehungsmittel zugesetzt war, vermischt, wobei bedeutende Erwärmung eintrat. Das Gemisch bildete nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade eine dickflüssige Masse, welche in Wasser gegossen, erstarrte. Aus kaltem Alkohol scheidet sich die Acetylverbindung in weißen glänzenden Blättchen aus; wird es in der Wärme gelöst, so spaltet sich ein wenig Amin ab, welches das Trocknen der Krystalle erschwert. Der Schmelzpunkt liegt konstant bei 87°.



Es ist in Alkohol sehr leicht löslich; Aether und Benzol lösen in der Wärme davon reichliche Mengen auf; in Wasser schwer löslich.

Eine Verbrennung ergab folgende Zahlen:

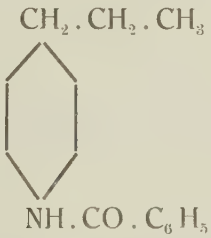
Angewandte Substanz	0,1562 g
CO_2	0,4264 g
H_2O	0,1206 g

Berechnet für $C_{11}H_{15}NO$:	Gefunden:
74,55 % C	74,35 % C
8,47 % H	8,60 % H

Benzol-p-amidopropylbenzol.

Zu 1 g Amidopropylbenzol wurden 1,2 g Benzoylchlorid portionenweise zugegeben, wobei auch hier

Wärmeentwickelung eintrat. Die Mischung wurde eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf mit Sodalösung gewaschen, um das überschüssige Benzoylchlorid zu entfernen. Nach dem Erkalten schied sich ein fester Körper ab, welcher in Alkohol, Aether, Essigester, Benzol leicht; in Wasser unlöslich ist. Die Benzoylverbindung krystallisierte aus Alkohol in glasglänzenden Blättchen, die von krystallinischen Krusten am Boden und an der Seite des Gefäßes umgeben waren. Die Blättchen schmolzen bei 114°.



Eine Analyse ergab folgende Resultate:

Angewandte Substanz	0,1620
CO_2	0,4760
H_2O	0,1060

Berechnet für $C_{16} H_{17} NO$:	Gefunden:
80,33 % C	80,12 % C
7,11 % H	7,28 % H

Salzsaures Salz $C_9 H_{11} NH_2 . HCl$.

Aus einer konzentrierten Lösung von Amidopropylbenzol in konzentrierter Salzsäure scheidet sich das salzsaure Salz in kleinen weißen prismenförmigen Krystallen aus, die sich mit der Zeit schwachgrün färben und einen Schmelzpunkt von 121° haben.

Analyse:

Angewandte Substanz 0,1436 g

AgCl 0,1188 g = 0,0294 g Cl

Berechnet für $C_9H_{11}.NH_2.HCl$:	Gefunden:
20,70 % Cl	20,48 % Cl

Schwefelsaures Salz $(C_9H_{11}NH_2)_2H_2SO_4$.

Das schwefelsaure Salz bildet aus heißem schwefelsäurehaltigem Wasser auskrystallisiert, glänzende Schuppen vom Schmp. 252°.

Schwefelbestimmung:

Angewandte Substanz 0,1625 g

$BaSO_4$ 0,1004 g

Berechnet für $(C_9H_{11}NH_2)_2H_2SO_4$	Gefunden:
8,69 % S	8,50 % S

Salpetersaures Salz $C_9H_{11}NH_2.HNO_3$.

Das Amidopropylbenzol löst sich in überschüssiger verdünnter Salpetersäure unter Wärmeentwicklung auf; aus dieser Lösung scheiden sich nach einigen Stunden schöne glänzende, weiße, blätterige Krystalle aus, die bei 127—128° schmelzen.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz 0,1320 g

Erhalten 17,6 ccm bei 715 mm Druck und 19° C.

Berechnet für $C_9H_{11}NH_2.HNO_3$:	Gefunden:
14,14 % C	14,31 % N

Oxalsaures Salz $(C_9H_{11}NH_2)_2\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$

Das oxalsaure Amidopropylbenzol krystallisiert aus der oxalsauren Lösung in seidenglänzenden blaßroten Schuppen, die bei 150° schmelzen. In

kaltem Wasser ist es schwer löslich, aber durch freie Oxalsäure wird die Löslichkeit erhöht.

Analyse:

Angewandte Substanz 0,1636 g

Erhalten 11,4 ccm bei 718 mm Druck und 17° C.

Berechnet für $(C_9H_{11}NH_2)\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$: Gefunden:

7,77 % N 7,5 % N

Pikrat $C_9H_{11}NH_2 . C_6H_2 . OH(NO_2)_3$.

Schöne gelbe Blätter aus Alkohol. Schmp. 105—106°.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz 0,1850

Erhalten 26,7 ccm bei 18° C und 714 mm Druck.

Berechnet für $C_9H_{11}NH_2 . C_6H_2 . OH . (NO_2)_3$: Gefunden:

15,38 % N 15,55 % N

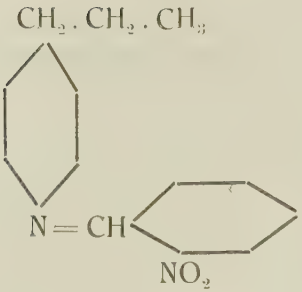
Kondensationsprodukte von p-Amidopropylbenzol mit aromatischen Aldehyden.

Die im Folgenden beschriebenen Kondensationsprodukte wurden durch Einwirkung molekularer Mengen bei der Temperatur des Wasserbades gewonnen, unter Zusatz einiger Tropfen absoluten Alkohols gegen Ende der Reaktion.

Kondensation mit o-Nitrobenzaldehyd.

o-Nitrobenzyliden-p-Amidopropylbenzol.

Stellt ein gelbes leichtflüssiges Oel dar, welches auch in einer Kältemischung nicht fest wurde.



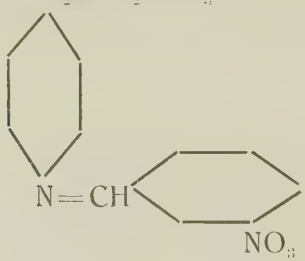
Analyse:

Angewandte Substanz	0,1625 g	
CO_2	0,4260 g	
H_2O	0,0891 g	
Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$:		Gefunden:
71,64 % C		71,50 % C
5,97 % H		6.09 % H

Kondensation mit m-Nitrobenzaldehyd.

m-Nitrobenzyliden-p-Amidopropylbenzol.

Rotgelbes dickflüssiges Oel.

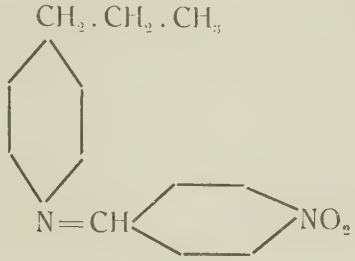


Analyse:

Angewandte Substanz	0,2048 g	
CO_2	0,5382 g	
H_2O	0,1161 g	
Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$:		Gefunden:
71,64 % C		71,68 % C
5,97 % H		6,29 % H

Kondensation mit p-Nitrobenzaldehyd.

p-Nitrobenzyliden-p-Amidopropylbenzol.



Aus Alkohol krystallisiert, bildet es lange, gelbe Prismen, welche sich nach langem Aufbewahren bräunen und bei 41° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol; schwer löslich in Ligroin.

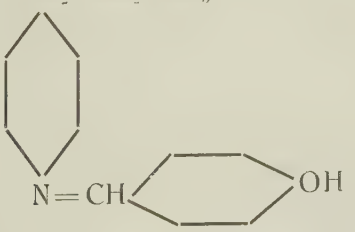
Analyse:

Angewandte Substanz	0,1926 g
CO_2	0,5045 g
H_2O	0,1071 g

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
71,64 % C	71,44 % C
5,97 % H	6,18 % H

Kondensation mit p-Oxybenzaldehyd.

p-Oxybenzyliden-p-Amidopropylbenzol.



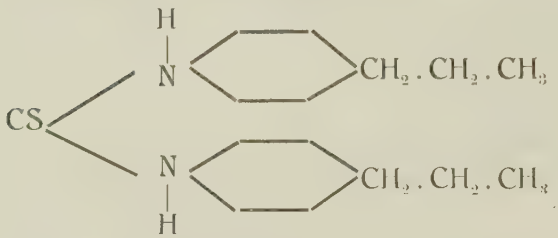
Aus Alkohol krystallisiert bildet es büschelartig vereinigte hellgelbe Nadeln, welche die ganze

Flüssigkeit erfüllen und bei 172° schmelzen. Es ist in Benzol, Aether, Alkohol leicht, in Ligroin schwer löslich.

Analyse:

Angewandte Substanz	0,2087 g	
CO_2	0,6130 g	
H_2O	0,1395 g	
Berechnet für $C_{16}H_{17}NO$:		Gefunden:
80,33 % C		80,11 % C
7,11 % H		7,42 % H

Diphenpropylthioharnstoff.



Dieser Körper wurde schon von A. Franksen[1]) dargestellt; er benutzte hierzu das mittels Kondensation erhaltene Amidopropylbenzol.

Man erhält ihn durch Kochen von Amidopropylbenzol mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff und etwas Alkohol am Rückflußkühler, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung fast aufhört, was in ca. 24 Stunden der Fall ist. Es scheidet sich hierbei eine krystallinische Masse aus, die gereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Er bildet weiße, glänzende Blättchen, die bei 135—136° schmelzen und in heißem Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind.

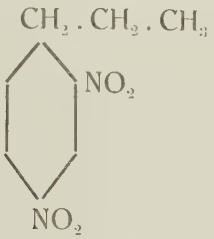
[1]) B. 17. 1222.

Analyse:

0,2135 g Substanz ergaben mit Bleichromat verbrannt: 0,5727 g CO_2 u. 0,1548 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2S$:	Gefunden:
73,08 % C	73,16 % C
7,69 % H	8,05 % H

2-4-Dinitro-1-propylbenzol.



Dieser Körper ist bisher noch nicht dargestellt worden. Es wurde zunächst ein Versuch gemacht, das Dinitropropylbenzol nach dem von Weißweiler[1]) für Dinitroaethylbenzol beschriebenen Verfahren darzustellen.

Nach diesem Verfahren wurde zu einem Gemisch von 140 g konz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) und 70 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,43) unter Rühren des Gemisches 30 g synthetisches Propylbenzol zufließen gelassen, wobei Lösung eintrat. Hierauf wurde das Gemisch 10 Minuten lang auf 125—130° erwärmt. Es schied sich an der Oberfläche ein rotbraunes Oel ab, welches vom Säuregemisch getrennt und mit einer Lösung von primärem Natriumkarbonat gewaschen wurde. Sodann wurde das Oel der Wasserdampfdestillation unterworfen,

[1]) Monatshefte f. Chemie. 21, 39.

um etwa vorhandenen Mononitrokörper zu entfernen. Es ging hierbei innerhalb einer Stunde eine bedeutende Menge von Mononitropropylbenzol über, und nach Erkalten des Destillierkolbens schieden sich Krystalle einer Säure aus, welche bei 179° schmolzen und demnach Dinitrobenzoesäure darstellte.

Aus diesem Versuche folgt, daß das Propylbenzol schwerer in sein Dinitroderivat überführbar ist, weiterhin daß es bei derselben Temperatur von Salpetersäure leichter oxydiert wird, als sein niedriges Homologe, das Aethylbenzol. Der Grund hiefür liegt in der längeren Seitenkette.

Um eine bessere Ausbeute an Dinitropropylbenzol zu erzielen, wurde das obige Verfahren insofern abgeändert, daß die Stärke der Salpetersäure erhöht und die Temperatur erniedrigt wurde.

Die Einzelnheiten sind die folgenden:

Zu einem Gemisch von 140 g Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) und 70 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,48) das sind 60,2 g wasserfreie Salpetersäure (theoretische Menge 31,5 g) läßt man 30 g Propylbenzol unter starkem Rühren des Gemisches langsam zufließen. Die Zugabe des Kohlenwasserstoffes soll tropfenweise unter zeitweiser Unterbrechung erfolgen, sonst tritt starke Erhitzung ein und das Gemisch gerät ins Sieden, was mit einer heftigen Entwicklung von Stickoxyden begleitet ist, wodurch die Ausbeute beeinflußt wird. Erst nach mässiger Abkühlung wird die Zugabe des Kohlenwasserstoffes fortgesetzt. Ist der Kohlenwasserstoff vollständig zugeflossen, so rührt man noch eine Stunde lang und erhitzt das Gemisch $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde auf 115—120°.

Nach dem Erkalten gießt man es in ein Becherglas, das mit Wasser gefüllt ist und wäscht das zu Boden sinkende rotbraune Oel mit einer Lösung von primärem Natriumkarbonat. Von Wasser getrennt, trocknet man das Oel mit geschmolzenem Chlorcalcium und reinigt es durch öftere Destillation im Vacuum.

Der reine Dinitrokörper destilliert unter 11 mm Druck bei 171° und stellt ein ziemlich dickflüssiges Oel von hellgelber Farbe vor, das schwerer als Wasser ist. Mit Natronlauge erwärmt, löst er sich mit schwachroter Färbung; in alkoholischer Lösung mit NaOH erwärmt, entsteht eine schmutzigbraune Lösung.

Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 68 % der theoretischen.

Analyse:

I. Angewandte Substanz 0,2250 g

CO_2 0,4231 g

H_2O 0,1008 g

Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_4$	Gefunden:
51,43 % C	51,29 % C
4,76 % H	4,98 % H

II. Angewandte Substanz 0,1243 g

Erhalten bei 17° und 722 mm Druck 15,4 ccm N

Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_4$:	Gefunden:
13,33 % N	13,58 % N

Oxydation des Dinitropropylbenzols.

a) Um die Konstitution des Dinitropropylbenzols zu ermitteln, wurde es zunächst mit Kaliumpermanganat oxydiert. Zur Oxydation von 1 Mol. Dinitropropylbenzol sind 9 Atome Sauerstoff, bezw. 6 Mol. Kaliumpermanganat, erforderlich.

5 g Dinitropropylbenzol wurden mit einer Lösung von 22,4 g Kaliumpermanganat in 400 ccm Wasser in einem Kolben mit Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf von 30 Stunden war die Lösung entfärbt, ein Teil des Oels blieb unverändert zurück. Der Braunstein wurde hierauf abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen.

Das unveränderte Oel, welches von der wässerigen Lösung getrennt wurde, betrug 4,6 g. Filtrat und Waschflüssigkeit wurden bis auf 50 ccm eingedampft und mit Salzsäure angesäuert. Es konnte nur eine kleine Trübung wahrgenommen werden, die zur weiteren Untersuchung nicht genügte.

b) Günstigeres Resultat gab die Oxydation mit Salpetersäure. Diese wurde genau so ausgeführt wie es Weißweiler[1]) bei der Oxydation des Dinitroaethylbenzols angibt.

Je 1 g des Dinitropropylbenzols wurde mit 15 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) im Einschmelzrohr 10 Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisierte aus der Salpetersäure das Oxydationsprodukt in weißen glänzenden Blättchen aus, welche durch Umkrystallisieren aus Xylol gereinigt wurden und sich durch konstant bleibenden Schmp. 179° als 2-4-Dinitro-1-Benzoesäure erwiesen.

Analyse:

Angewandte Substanz 0,1625

Erhalten 19,7 ccm N bei 19° und 716 mm Druck.

Berechnet für $C_6H_3(NO_2)_2COOH$:	Gefunden:
13,20 % N	13.04 % N

[1]) Monatsh. f. Ch. 21, 41,

Das Dinitropropylbenzol, welches, wie oben erwähnt, erhalten wurde, ist also für 2-4-Dinitro-1-Ppropylbenzol anzusehen.

2-4-Diamido-1-Propylbenzol.

Das Diamiodopropylbenzol wurde aus dem Dinitroprodukt durch Rdduktion mit Zinn und Salzsäure erhalten.

5 g Dinitropropylbenzol wurden in Eisessig gelöst und dazu 15 g Zinnspähne zugefügt. Das Gemisch wurde dann mit 60 g konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,19) portionenweise versetzt, wobei rötliche Färbuug und Lösung des Zinns eintrat und zuletzt auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung schwach erwärmt. Aus dieser Lösung schied sich beim langsamen Verdunsten im Exsiccator das Zinndoppelsalz der Diamidoverbindung in schönen weißen Prismen aus. Nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff wurde die Lösung im Vacuum unter Einleiten von CO_2 konzentriert, aus dieser krystallisierte dann das salzsaure Salz in büschelförmig zusammengelagerten Prismen aus, die sich an der Luft braun färbten. Im Vacumm getrocknet bis zur Cewichtskonstanz und dann analysiert, wurden Zahlen, die der Formel $C_6H_3(C_3H_7)(NH_2)_2$ 2 HCl entsprechen, erhalten.

Analyse:

0,4360 g Substanz ergaben 0,1733 g Ag Cl = 0,0425 g Cl.

Berechnet für $C_6H_3(C_3H_7)(NH_2)_2$ 2 HCl:	Gefunden:
31,53 % Cl	31,25 % Cl

Partielle Reduktion des Dinitropropylbenzols.

Um nur eine Nitrogruppe zu reduzieren, wurde das Dinitropropylbenzol mit Schwefelammonium behandelt.

Zu diesem Zwecke wurden 10 g Dinitropropylbenzol in 40 g Alkohol unter Erwärmen gelöst, und dann mit 8 g konzentriertem Ammoniak (25% ig) versetzt; hierdurch schied sich ein Teil des Dinitropropylbenzols wieder aus, löste sich aber auf Zusatz von 20 g Alkohol wieder auf. Nach dem Tarieren des Kolbens samt Inhalt wurde zwei Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff eingeleitet, nachher $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Nach dreimaligem Einleiten von Schwefelwasserstoff und darauffolgendem Erhitzen auf dem Wasserbade betrug die Gewichtszunahme 4 g (gegenüber der berechneten von 4,8 g).

Der ausgeschiedene Schwefel wurde abfiltriert und das Filtrat mit Wasser versetzt, wobei sich ein orangenrotes Oel abschied, welches zu einem Krystallkuchen erstarrte. Letzterer wurde unter Erwärmen in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Ammoniak im Ueberschuß versetzt. Aus der trüben Flüssigkeit schied sich das Nitroamidopropylbenzol in orangenroten glänzenden Blättchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin einen Schmelzpunkt von 59° zeigten.

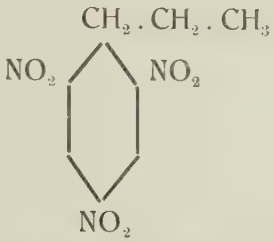
Eine Stickstoffbestimmung ergab mit dem berechneten einen gut übereinstimmenden Wert.

Angewandte Substanz 0,1420 g

Erhalten bei 718 mm Druck und 16° C. 20,4 ccm.

Berechnet für $C_6H_3(C_3H_7)(NO_2)(NH_2)$ 15,55 % N — Gefunden: 15,71 % N

Darstellung von 2,4,6-Trinitro-1-propylbenzol.



Es wurde zunächst versucht durch längeres Erhitzen des Propylbenzols mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure das Trinitroprodukt zu erhalten.

Hierbei wurde ein rotbraunes Oel erhalten, welches auch in der Kältemischung nicht fest wurde. Eine Analyse des Oels zeigte, daß es noch ein Gemisch von Nitroderivaten ist.

Sodann wurde anstatt der konzentrierten Schwefelsäue, rauchende angewendet; jedoch entstand auch hier nur ein öliges Produkt, welches sich aber durch die Analyse als fast reines Trinitroprodukt erwies.

Schließlich gelang es, das Trinitropropylbenzol nach folgender Vorschrift in schönen Krystallen zu erhalten.

Man läßt zu einem mit Eis gekühltem Gemisch von 40 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) und 200 g rauchender Schwefelsäure (25 % SO_3) 10 g Propylbenzol unter starkem Rühren tropfenweise zufließen. Nach dem Eintropfenlassen des Kohlenwasserstoffes

wird das Gemisch auf einem Wasserbade unter weiterem Rühren auf 100° erwärmt und 2—3 Stunden bei dieser Temperatur erhitzt. Bei rascher Steigerung der Temperatur kann die Reaktion so heftig sein, daß der Kolbeninhalt unter starker Entwicklung roter Dämpfe hinausgeschleudert wird. Nach Beendigung der Reaktion und Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur ist das Nitroprodukt zum Teil in dem schwach gelb gefärbten Nitriergemisch gelöst, zum Teil an der Oberfläche als halbfeste Masse vorhanden. Der Kolbeninhalt wird nachher in Wasser gegossen und 24 Stunden in einer Kältemischung (Eis und Kochsalz) stehen gelassen, wobei das Nitroprodukt, teilweise zu einem festen Kuchen erstarrt, zum Teil auf dem Boden des Gefäßes sich flockig abscheidet. Der Kuchen ist von Beimengungen des Dinitrokörpers gelb gefärbt. Das Rohprodukt wird hierauf abgenutscht, mit Natriumkarbonat und Wasser gewaschen, hierbei geht ein großer Teil davon in Lösung, denn bei der Nitrierung entsteht ein Oxydationsprodukt, die 2,4-Dinitro-1-benzoesäure in beträchtlicher Menge und selbst der Trinitrokörper ist in alkalischer Lösung etwas löslich.

Um den beigemengten Dinitrokörper, welcher die gelbe Färbung verursacht, vom Trinitroprodukt zu trennen, wird der Kuchen mit wenig Alkohol auf einem Tonteller zu einem dicken Brei angerührt und abgepreßt. Nach kurzer Zeit bleibt auf dem Tonteller ein rein weißer Körper zurück, der aus Alkohol umkrystallisiert wird. Das Trinitropropylbenzol krystallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen von Schmp. 48—49° und ist in Aether, Alkohol,

Benzol und Eisessig löslich. Auch in Wasser ist Trinitropropylbenzol wenig löslich, denn beim Versetzen des wässerigen Filtrates mit Natronlauge entsteht eine rote Färbung.

Beim Kochen mit Natronlauge gibt Trinitropropylbenzol eine rote Färbung, die beim Versetzen mit Säure verschwindet, durch Natronlauge aber wieder hervorgerufen wird. Diese Reaktion zeigt auch Trinitrobenzol, -toluol und -aethylbenzol.

Trinitropropylbenzol gibt weiterhin in Alkohol gelöst, mit 1 Tropfen Natronlauge versetzt, eine fuchsinrote Färbung, die bald in braun übergeht.

Die folgenden Analysen ergaben gut stimmende Werte für die Formel $C_9 H_9 (NO_2)_3$.

I. Angewandte Substanz 0,1635 g

CO_2	0,2550 g
H_2O	0,0560 g

Berechnet für $C_6 H_2 (C_3 H_7) (NO_2)_3$:	Gefunden:
42,35 % C	42,50 % C
3,53 % H	3,79 % H

II. Angewandte Substanz 0,1420 g

Erhalten bei 720 mm Druck und 17° C. 21,8 ccm.

Berechnet für $C_6 H_2 (C_3 H_7) (NO_2)_3$:	Gefunden:
16,47 % N	16,77 % N

Das Oxydationsprodukt wurde aus der Bikarbonatlösung, die zuerst eingeengt wurde, durch Salzsäure in Freiheit gesetzt. Die freie Säure krystallisierte aus heißem Wasser zuerst in gelb gefärbten Krystallen und wurde zwecks weiterer Reinigung in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt, wodurch farblose Blättchen erhalten wurden,

die sich durch ihren Schmelzpunkt 179° als 2,4-Dinitro-1-benzoesäure erwiesen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Werte:

Angewandte Substanz 0,1326 g

Erhalten bei 723 mm Druck und 17° C. 16,2 ccm.

Berechnet für $C_6H_3(NO_2)_2COOH$:	Gefunden:
13,20 % N	13,47 % N

Oxydation des Trinitropropylbenzols.

a) 5 g Trinitropropylbenzol wurden mit einer Lösung von 18,6 g Kaliumpermanganat in 300 ccm Wasser am Rückflußkühler 20 Stunden lang erhitzt. Der abgeschiedene Braunstein wurde abfiltriert und ausgewaschen. Das erst gefärbte Filtrat eingeengt und mit verdünnter Salzsäure versetzt, ergab keine Fällung, infolgedessen ist das erwartete Oxydationsprodukt nicht entstanden. Ein Teil des Trinitrokörpers wurde durch das bei der Oxydation entstandene Alkali zersetzt.

b) Die Oxydation mit Salpetersäure ergab ein besseres Resultat; diese wurde nach einem für die Oxydation von Trinitrotoluol[1]) patentiertem Verfahren ausgeführt. 5 g Trinitropropylbenzol wurden mit einem Gemisch von 25 g konzentrierter Salpetersäure und 50 g konzentrierter Schwefelsäure auf dem Sandbade 8 Stunden unter Rückflußkühlung auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die abgeschiedenen Krystalle auf Glaswolle filtriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Trinitrobenzoesäure krystallisierte aus heißem Wasser in rhombischen Krystallen die bei 210° schmolzen.

[1]) D. R. P. No. 77559 der chem. Fabrik Griesheim Friedländer IV. S. 34.

Additionsverbindungen des Trinitropropylbenzols.

Wie die Trinitroderivate vieler Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, so besitzt auch das Trinitropropylbenzol die Eigenschaft, sich mit anderen Körpern in einem bestimmten Molekülverhältnis zu gut krystallisierenden Additionsverbindungen zu vereinigen. Die Darstellung dieser Verbindungen geschieht meistens so, daß man die Komponenten, in äquimolekularen Mengen, für sich in Alkohol in der Wärme löst; die Lösungen mischt und erkalten läßt.

1. Trinitropropylbenzol-Anilin.

1,5 g Trinitropropylbenzol werden unter Erwärmen in Alkohol gelöst und 0,6 g Anilin zugesetzt. Aus der roten Lösung schied sich beim Erkalten ein Oel ab, das mit der Zeit zu glänzenden roten Prismen vom Schmp. 41—42° erstarrte, die an der Luft beständig sind.

Analyse:

Angewandte Substanz 0,1534 g

Erhalten bei 721 mm Druck und 18° C. 22,9 ccm.

Berechnet für $C_6H_2(C_3H_7)(NO_2)_3 . C_6H_5NH_2$: Gefunden:

16,09 % N 16,26 % N

2. Trinitropropylbenzol-Benzidin.

1 g Trinitropropylbenzol und 0,75 g Benzidin wurden in Alkohol gelöst; aus der roten Lösung schieden sich schwarze glänzende Prismen aus, die bei 87—88° schmolzen.

Analyse:

Angewandte Substanz 0,1620 g

Erhalten bei 716 mm Druck und 17° C. 23,9 ccm.

Berechnet für $C_6H_2(C_3H_7)(NO_2)_3.H_2N.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$: 15,94 % N Gefunden: 16,03 % N

3. Trinitropropylbenzol-β-Naphtylamin.

1 g Trinitropropylbenzol und 0,6 g β-Naphtylamin in alkoholischen Lösungen, wurden miteinander vermischt. Aus der dunkelroten Flüssigkeit wurden ziegelrote Nadeln vom Schmp. 54—55° erhalten.

Analyse:

Angewandte Substanz 0,1724 g

Erhalten bei 720 mm Druck und 15° C. 22,3 ccm.

Berechnet für $C_6H_2(C_3H_7)(NO_2)_3.C_{10}H_7NH_2$: 14,07 % N Gefunden: 14,26 % N.

Buchdruckerei Weyrather
Inh. B. Anderl, München.